

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

17.11.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

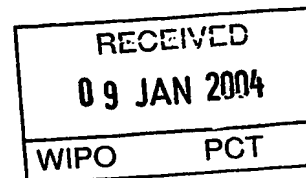
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 1月16日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-008310

[ST. 10/C]: [JP2003-008310]

出 願 人
Applicant(s): 日生バイオ株式会社

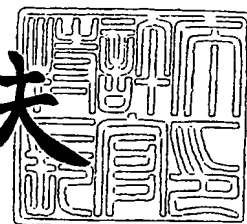


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3105980

【書類名】 特許願

【整理番号】 C10441

【提出日】 平成15年 1月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01D 15/00

【発明者】

【住所又は居所】 北海道札幌市東区北12条東9丁目1-2-1120

【氏名】 劉 向東

【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区太平4丁目11番7

【氏名】 松永 政司

【発明者】

【住所又は居所】 北海道札幌市東区北41条東5丁目1番1号

【氏名】 西 則雄

【特許出願人】

【識別番号】 598043054

【氏名又は名称】 日生バイオ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100068618

【弁理士】

【氏名又は名称】 萼 経夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100093193

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 壽夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100104145

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮崎 嘉夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100104385

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 勉

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 018120

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 DNAを用いた有害物質の除去方法、並びにそのための吸着体および装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有害物質を含有する被処理液を DNA と接触させ、有害物質を DNA に吸着して分離することを特徴とする有害物質除去方法。

【請求項 2】 前記有害物質はダイオキシン類であることを特徴とする、請求項 1 記載の有害物質除去方法。

【請求項 3】 有害物質は透過するが DNA は透過しない隔膜により形成された容器または袋物に DNA あるいは DNA を含有した溶液を封入してなることを特徴とする、請求項 1 記載の有害物質除去方法のために使用される吸着体。

【請求項 4】 有害物質は透過するが DNA は透過しない隔膜により分割された少なくとも二つの空間を有する接触槽と、

DNA を含有した溶液を循環させ、かつ該隔膜を介して一方側の空間に該 DNA 含有溶液を流通させる DNA 溶液循環手段と、

有害物質を含有する被処理液を循環させ、かつ該隔膜を介して他方側の空間に該被処理液を流通させる被処理液循環手段とを備えてなり、

有害物質が該隔膜を介して該被処理液から該 DNA 含有溶液に移行して分離されることを特徴とする、請求項 1 記載の有害物質除去方法のために使用される有害物質除去装置。

【請求項 5】 前記隔膜は中空糸を形成し、前記接触槽は中空糸外部の空間と中空糸内部の空間とに分割されることを特徴とする、請求項 4 記載の有害物質除去装置。

【請求項 6】 DNA を非遊離にて含有する吸着体を収容する接触槽と、有害物質を含有する被処理液を、該接触槽内を流通するように循環させる被処理液循環手段とを備えてなり、

前記吸着体は、有害物質は透過するが DNA は透過しない隔膜により形成された容器または袋物に DNA あるいは DNA を含有した溶液を封入してなり、

有害物質が被処理液から該吸着体に移行して分離されることを特徴とする、請

求項1記載の有害物質除去方法のために使用される有害物質除去装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、DNAを用いて水や牛乳、母乳等の液体中から有害物質、特にダイオキシン類を濃縮および／または除去する方法および装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリ塩化ジベンゾ-p-ダイオキシン(PCDD)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF)およびコプラナーポリ塩化ビフェニル(PCB)を包含するダイオキシン類は、食物連鎖を通して取り込まれ、多くの生物中に蓄積される有害物質である。これらのダイオキシン類は極微量でも人体に悪影響を及ぼす恐れがあるため、ダイオキシン類の発生抑制と汚染された環境からのダイオキシン類の除去は重要な課題である。特に、川や湖沼等の水中に存在するダイオキシン類は、不溶性微粒子表面に付着しているものと、水に溶解しているものとがあり、前者は微粒子と共に凝集して除去することができるが、後者の除去は非常に困難であった。

【0003】

ところで、魚類の白子はDNAおよびタンパク質を多量に含んでおり、非常に栄養価の高い食材であることが知られている。しかしながら魚類の白子はごく一部が鮮食用として利用されているのみで、加工の困難さ、保存性等の理由からその利用分野は限られており、大部分は廃棄処分されていた。特に、北海道で大量に水揚げされる鮭の白子は年間1万トン以上が飼料や肥料に使われるか廃棄処分されている。

【0004】

ダイオキシン類を除去する手段としては、被処理液を活性炭が流動している膜分離装置内に投入し、該活性炭に水中に溶解したダイオキシン類を吸着させ、活性炭や浮遊物質などの固形分を膜分離によって除去してダイオキシン類を除去することが挙げられる。該手段では、溶解性のダイオキシン類を活性炭に吸着させ

、その活性炭と固形分に吸着されているダイオキシンを膜によって濾過することにより、ダイオキシン類を除去することができる。

【0005】

【特許文献1】

特開 2002-239347

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、水や牛乳、母乳等の液体中に溶解したダイオキシン類等の有害物質を、効率良くかつ低費用で除去し得る方法、そのための有害物質吸着体、並びにそのための装置を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、鋭意研究を行った結果、二重螺旋構造を有するDNAの塩基対の間に平面構造を有する芳香族化合物が入り込む、所謂インターカレーションを利用することにより、水や牛乳、母乳等の液体中に溶解した有害物質を効率良く濃縮および／または除去することができ、しかもDNAとして、従来はその大部分が廃棄されていた魚類の白子由来のものを使用することにより、処理に要する費用を減少させ得ることを見出して本発明を完成させた。

【0008】

従って、本願請求項1に係る有害物質除去方法は、有害物質を含有する被処理液をDNAと接触させ、有害物質をDNAに吸着して分離することを特徴とする。

本発明では、有害物質を含有する溶液をDNAと接触させることにより、有害物質をDNAにインターカレーションさせて除去することができる。

【0009】

本願請求項2に係る有害物質除去方法は、請求項1記載の方法において、前記有害物質はダイオキシン類であることを特徴とする。

本発明では、DNA中へのインターカレーションを利用するため、平面構造を有するダイオキシン類を効率良く濃縮分離することができる。

【0010】

本願請求項3に係る吸着体は、請求項1記載の有害物質除去方法のために使用されるものであって、有害物質は透過するがDNAは透過しない隔膜により形成された容器または袋物にDNAあるいはDNAを含有した溶液を封入してなることを特徴とする。

本発明では、有害物質は透過するがDNAは透過しない隔膜により容器を形成し、該容器中にDNAを含有した溶液を封入することにより、被処理液中の有害物質が該隔膜を透過してDNAに吸着し、一方、DNAは該隔膜を透過しないので、DNA含有溶液中に有害物質が移行して効率的に除去することができる。

【0011】

本願請求項4に係る有害物質除去装置は、請求項1記載の有害物質除去方法のために使用されるものであって、有害物質は透過するがDNAは透過しない隔膜により分割された少なくとも二つの空間を有する接触槽と、DNAを含有した溶液を循環させ、かつ該隔膜を介して一方側の空間に該DNA含有溶液を流通させるDNA溶液循環手段と、有害物質を含有する被処理液を循環させ、かつ該隔膜を介して他方側の空間に該被処理液を流通させる被処理液循環手段とを備えてなり、有害物質が該隔膜を介して該被処理液から該DNA含有溶液に移行して分離されることを特徴とする。

本発明では、DNAを含有する溶液と有害物質を含有する溶液とを、有害物質は透過するがDNAは透過しない隔膜を介して接触させることにより、有害物質をDNAにインターカレーションさせて除去することができる。

【0012】

本願請求項5に係る有害物質除去装置は、請求項4記載の装置において、前記隔膜は中空糸を形成し、前記接触槽は中空糸外部の空間と中空糸内部の空間とに分割されることを特徴とする。

本発明では、隔膜を中空糸の形態にすることにより、DNA含有溶液と被処理液との接触面積を増大させることができ、その結果、被処理液の処理効率を高め

ることができる。

【0013】

本願請求項6に係る有害物質除去装置は、請求項1記載の有害物質除去方法のために使用されるものであって、

DNAを非遊離にて含有する吸着体を収容する接触槽と、

有害物質を含有する被処理液を、該接触槽内を流通するように循環させる被処理液循環手段とを備えてなり、

前記吸着体は、有害物質は透過するがDNAは透過しない隔膜により形成された容器または袋物にDNAあるいはDNAを含有した溶液を封入してなり、

有害物質が被処理液から該吸着体に移行して分離されることを特徴とする。

本発明では、DNAを含有した吸着体と有害物質を含有する溶液とを接触させることにより、有害物質をDNAにインターカレーションさせて除去することができる。

【0014】

本発明の装置では、インターカレーションにより特に平面構造を有する有害物質、例えばダイオキシン類をDNAに吸着させることにより、水中に溶解した有害物質を効率良く除去することができる。さらにDNAにインターカレーションした有害物質は、有機溶媒で抽出してDNAから脱着することができ、DNA含有溶液またはDNAを含む吸着体を再生させて再利用することが可能である。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明で用いる二本鎖DNAは、右巻き螺旋型を有する二本のポリヌクレオチド鎖からなる。二本のポリヌクレオチド鎖の糖-リン酸骨格から、構造的相補性を有する平面的な塩基同士が螺旋の軸に対して垂直に、らせんの中央部に向かって突出し合い、水素結合で結合している。DNAの二本鎖の塩基対と塩基対の間には、B型構造の場合、幅葉1.1nm、高さ0.34nmの隙間があり、平面構造を有する小分子はこの隙間に入り込むことが可能であり、これをインターカレーションと呼ぶ。この現象は小分子の電荷や疎水性により促進される場合がある。ダイオキシン類は複数のベンゼン環からなり、平面構造を有し、疎水性を示

すことから、DNAを利用して水中からダイオキシンを除去することが考えられる。

【0016】

本発明の有害物質除去方法において、被処理液とDNAとを接触させる様式は特に制限されず、例えば、被処理液とDNAを含有する溶液とをDNAが被処理液中に移行しないように、例えば有害物質は透過するがDNAは透過しない半透膜を解して接触させる方法、DNAを非遊離にて含有する吸着体と非処理液とを接触させる方法等が挙げられる。

【0017】

前記吸着体を使用する際には、非処理液を収容槽に収容し、そして該収容槽に前記吸着体が投入される。所望により、該収容槽内で非処理液を循環させたり攪拌させたりして、吸着体と非処理液との接触効率を増大することが好ましい。

【0018】

前記DNAとしては例えば、魚類の白子を原料としたものを使用することができる。魚類の白子の核はDNAを多く含み、また従来は廃棄されていた材料であることから、DNAの安価な大量生産のための原料として適している。該魚類としては例えば鮭、鯉、鱒、鱈等を挙げることができ、これらの白子から皮、筋、血管等を除去した後、精製して油分を除き、生成することによってDNAを得ることができる。

【0019】

本発明で処理可能な有害物質は多岐にわたるが、DNAへのインターカレーションを利用することから、平面的な立体構造を有する有機化合物、例えば芳香族環を有する化合物を好ましく処理することができる。特にジベンゾ-p-ジオキシン(DD)、ジベンゾフラン(DF)、ビフェニル(BP)、ポリ塩化ジベンゾ-p-ダイオキシン(PCDD)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF)、コプラナーポリ塩化ビフェニル(PCB)等のダイオキシン類の処理に本発明は有効である。

【0020】

以下、図面を参照して、本発明をより詳細に説明する。図1は、本発明の有害

物質除去装置の一態様を図示する模式図であり、図2は、図1の接触槽の構成の一態様を図示する模式図であり、図3は、本発明の有害物質除去装置の他の態様を図示する模式図であり、そして図4は、本発明の吸着体の一態様を図示する斜視図である。

【0021】

図1に図示する態様の有害物質除去装置は、DNA含有溶液循環手段2と、被処理液循環手段3と、DNA含有溶液循環手段2および被処理液循環手段3に接続された接触槽1とを含んでなる。

【0022】

DNA含有溶液循環手段2は、DNAを含有した溶液を循環させる例えばポンプであり、このDNAが本発明の有害物質除去装置において有害物質を吸着する物質として働く。DNA含有溶液の濃度は、処理すべき有害物質の量、処理を完了すべき時間等の条件により変化するが、例えば0.1～10 μ M (bp) 程度である。

【0023】

被処理液循環手段3は、水中から濃縮および／または除去すべき有害物質を含有する被処理液を循環させる例えばポンプである。被処理液中の有害物質の濃度は特に制限されず、例えば有害物質がppbレベルの極低濃度で存在しても、本発明の有害物質除去装置は効率良く処理を行うことができる。

【0024】

接触槽1は、有害物質は透過するがDNAは透過しない隔膜を有し、接触槽1の内部は該隔膜により少なくとも二つの空間に隔てられている。そして該空間の一方側にDNA含有溶液が循環され、また該空間の他方側に被処理液が循環される。該隔膜には例えば、ダイオキシン類のように分子量が数百である小分子は透過するけれども、DNAのように分子量が500万以上の巨大分子は透過しないような孔径を有する半透膜を用いることができ、このような半透膜は市販で入手可能である。

【0025】

前記隔膜を配置して接触槽1中の空間を分割する様式は、DNA含有溶液およ

び被処理液が共に循環可能であり、かつ双方が接触することができれば特に制限はなく、例えば一枚の隔膜により接触槽 1 内を二つの空間に分割した単純な構成、例えば接触槽 1 を縦に二分した構成、円筒二重槽状となるようにドーナツ形に分割した構成等を採用することができる。しかしながら、本発明の有害物質除去装置の処理原理からすると、DNA 含有溶液と被処理液との接触面積が拡大すればする程、処理効率はより増大するので、例えば、図 2 に図示するように、半透膜から多数の中空糸 5 を形成してその内部で DNA 含有溶液または被処理液のいずれか一方を流通させ、中空糸 5 の外部で他方を流通させるようにした構成の接触槽 1 は、DNA 含有溶液と被処理液との接触面積が増大して、処理効率が高い装置となる。

【0026】

上記構成の有害物質除去装置を用いた有害物質の除去では、DNA 含有溶液を DNA 含有溶液循環手段 2 により接触槽 1 の一方側の空間で循環させ、一方、被処理液を被処理液循環手段 3 により接触槽 1 の他方側の空間で循環させる。この際、被処理液は、被処理液を貯留する湖沼、水槽等から直接に循環させても良いし、または水槽に移した後に循環させても良い。また、各液の循環の方向は任意である。すると、DNA 含有溶液と被処理液とが接触槽 1 において隔膜を介して接触し、被処理液中に含まれるダイオキシン類等の有害物質が接触槽 1 中の隔膜を透過して DNA 含有溶液中に含まれる DNA にインターカレーションする。有害物質をインターカレーションした DNA は隔膜を透過しないので、結果として被処理液中から有害物質が除去され、DNA 含有溶液中に濃縮される。

【0027】

こうして DNA 含有溶液中に濃縮された有害物質は、焼却等の既知の方法により最終的に処理される。また、有害物質をインターカレーションした DNA を含む DNA 含有溶液をヘキサン等の有機溶媒と混合すると、DNA にインターカレーションした有害物質が DNA より脱着して有機溶媒中へと移動する。こうして飽和するまで有害物質をインターカレーションした DNA を再生することもできる。

【0028】

図 3 に図示する態様の有害物質除去装置は、被処理液循環手段 3 と、被処理液循環手段 3 に接続され、吸着体 4 を含む接触槽 1 とを含んでなる。

【0029】

吸着体 4 は、DNA を遊離させずに含有するものであり、例えば高分子化合物等の担体上に DNA を化学結合させてなる。その形状は特に制限されず、球状、繊維状、シート状等であることができるが、DNA と被処理液との接触の効率を高めるために好ましいのは、多孔質担体の表面に DNA を結合させたものである。また、DNA を含有する DNA 含有溶液を、有害物質は透過するが DNA は透過しない半透膜製のバックに充填して構成したものを吸着体 4 として用いることもできる。

【0030】

上記構成の有害物質除去装置を用いた有害物質の除去では、接触槽 1 に吸着体 4 を収容し、被処理液を被処理液循環手段 3 により接触槽 1 に循環させる。すると、被処理液中に含まれるダイオキシン類等の有害物質が吸着体 4 が有する DNA にインターカレーションし、その結果、被処理液中から有害物質が除去される。そして有害物質を吸着した吸着体 4 を接触槽 1 から取り出し、既知の方法により処理する。

【0031】

また、吸着体 4 の有害物質の吸着能が低下した場合、被処理液の循環を停止し、そして接触槽 1 に有機溶媒を循環させることにより、有害物質をインターカレーションした DNA を有する吸着体 4 から有害物質を脱着して有機溶媒へと移動させることができる。この結果、吸着体 4 は再生され、そして有害物質は有機溶媒中に抽出される。

【0032】

図 4 に図示する吸着体 4 は、有害物質は透過するが DNA は透過しない隔膜により形成された容器または袋物に DNA あるいは DNA を含有した溶液を封入してなる。該隔膜としては、有害物質は透過するが DNA は透過しない半透膜を用いることができ、該半透膜で例えば袋物を作製し、該袋物中に DNA あるいは所望の濃度で調製した DNA 含有溶液を漏れの無いように封入して吸着体を作製し

得る。該袋物は、例えば膜を貼り合わせて円筒状とした後、上下を封止して形成することができる。

【0033】

実施例1：DNA含有溶液を用いたダイオキシン類の除去

ジベンゾ-p-ダイオキシン（DD）、ジベンゾフラン（DF）およびビフェニル（BP）のダイオキシン類をそれぞれ1mg/mlの濃度で含有する溶液を、モデル被処理液として用意した。該モデル被処理液と、鮭白子由来DNAを6.8μM（bp）の濃度で含有するDNA含有溶液とを半透膜を介して96時間、100ml/分の流量で循環させながら接触させた。

接触終了後のモデル被処理液中とDNA含有溶液中のダイオキシン類濃度を比較すると、DNA含有溶液中のダイオキシン濃度は、モデル被処理液中の濃度より数百倍高く、ダイオキシン類がDNA含有溶液中に濃縮されていることが解った。

次いで、ダイオキシン類を高濃度で含むDNA含有溶液にヘキサンを加え室温で6時間浸透させた。これによりダイオキシン類をヘキサン中に抽出することができ、こうして再生したDNA含有溶液は、再生前のものとほぼ同様の有害物質除去能を有していた。

【0034】

実施例2：吸着体の作製

鮭白子由来DNAの6.8μM（bp）溶液を調製した。また1kDカットオフの透析膜から縦10cm、横5cm、厚さ2cmの袋物を形成した。

該溶液を該袋物に50mlずつ分注し、そして密封して吸着体とした。

【0035】

【発明の効果】

本発明では、DNAの塩基対の間に有害物質をインターカレーションさせることにより、水や牛乳、母乳等の液体中に溶解したダイオキシン類等の有害物質を効率良く濃縮および／または除去することができる。さらに、該DNAとして、従来はその大部分が廃棄されていた魚類の白子由来のものを使用することができ、処理費用も低下させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、本発明の有害物質除去装置の一態様を図示する模式図である。

【図 2】 図 2 は、図 1 の接触槽の構成の一態様を図示する模式図である。

【図 3】 図 3 は、本発明の有害物質除去装置の他の態様を図示する模式図である。

【図 4】 図 4 は、本発明の吸着体の一態様を図示する斜視図である。

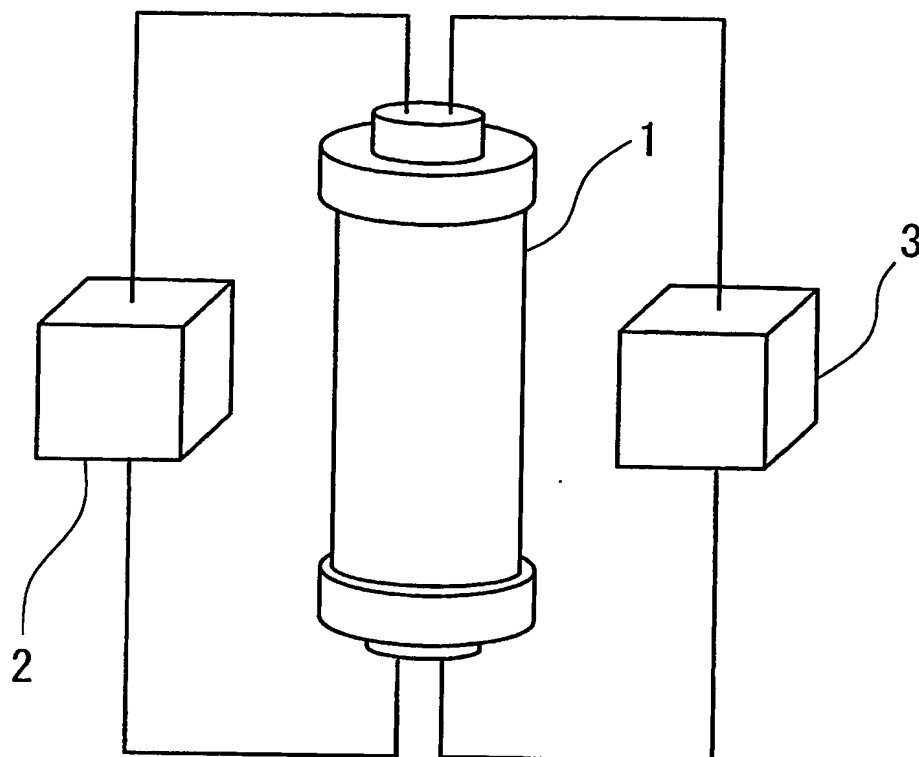
【符号の説明】

- 1 DNA含有溶液循環手段
- 2 被処理液循環手段
- 3 接触槽
- 4 吸着体
- 5 中空糸

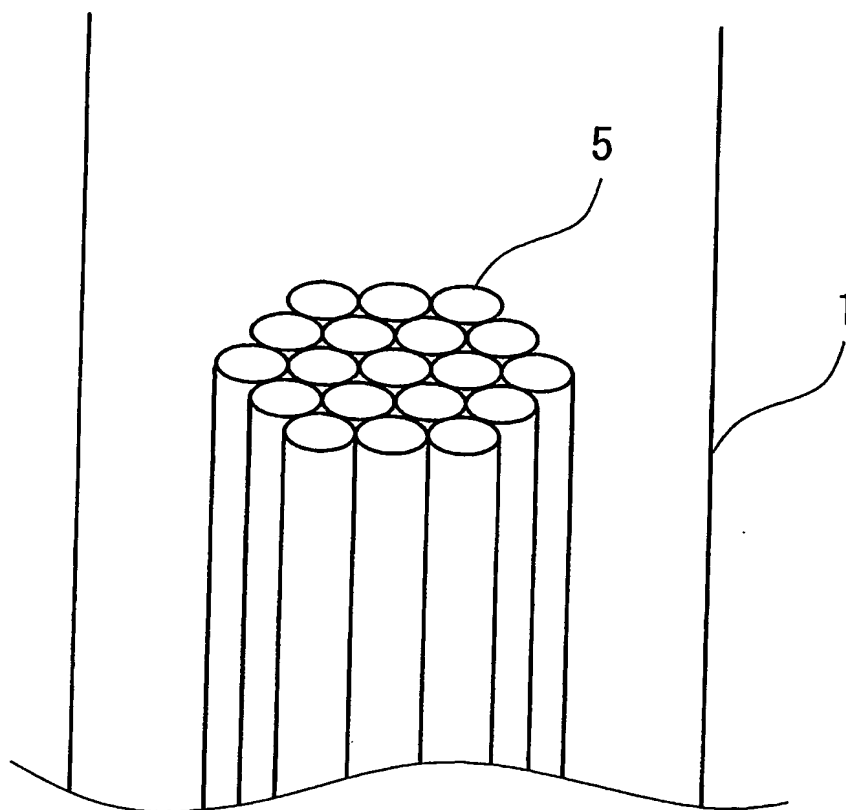
【書類名】

図面

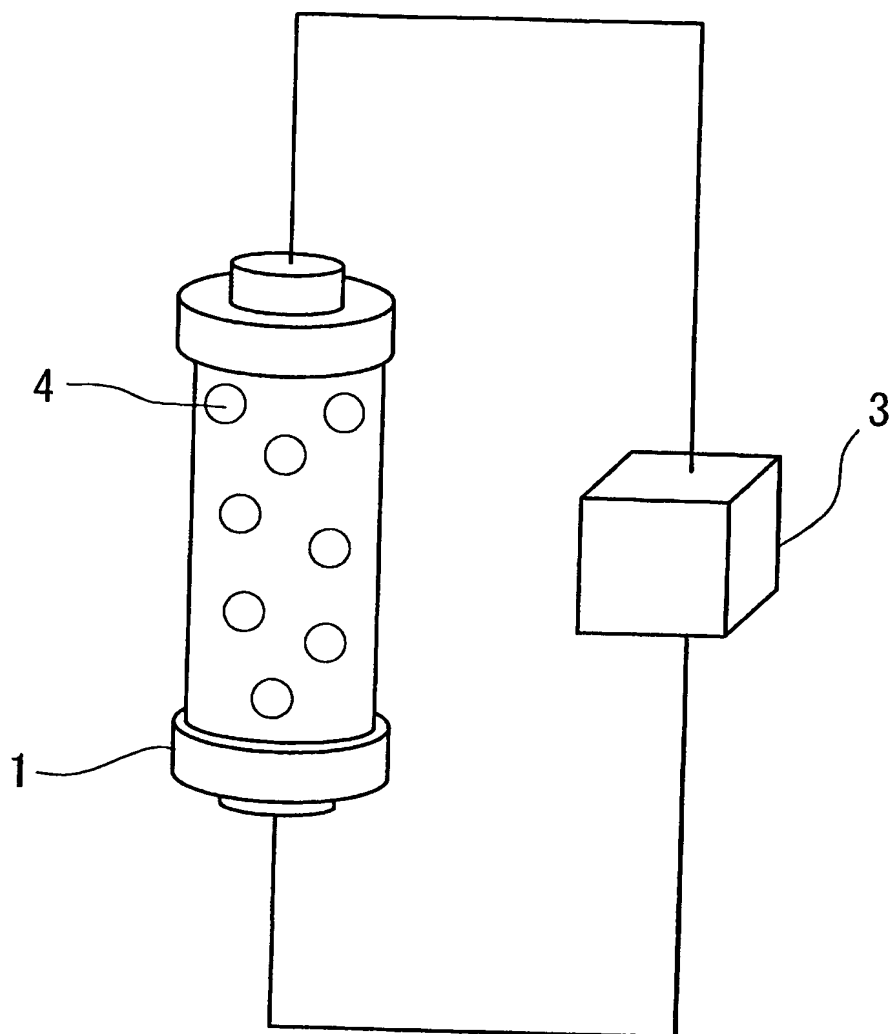
【図 1】



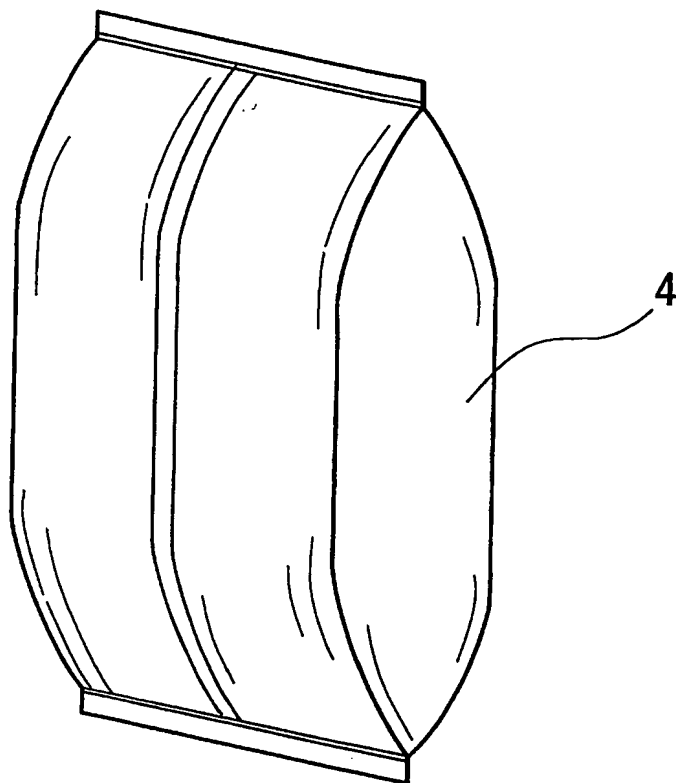
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 DNAを用いた有害物質の除去方法、並びにそのための吸着体および装置を提供する。

【解決手段】 有害物質を含有する被処理液をDNAと接触させ、有害物質をDNAに吸着して分離することを特徴とする有害物質除去方法。該方法は、ダイオキシン類の処理に特に有用であり、例えば、有害物質は透過するがDNAは透過しない隔膜により形成された容器または袋物にDNAあるいはDNAを含有した溶液を封入してなる吸着体と、非処理液とを接触させることにより行うことができる。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 0 8 3 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 8 0 4 3 0 5 4]

1 . 変更年月日

1 9 9 8 年 3 月 1 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都墨田区大平 4 - 1 1 - 7

氏 名

日生バイオ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.